



III-160 - CLASSIFICAÇÃO DE RESÍDUO DE APARAS DE COUROS WET BLUE A PARTIR DO SOLUBILIZADO E ANÁLISE DO SOLUBILIZADO, LIXIVIADO E AMOSTRA BRUTA DE TIJOLOS PRODUZIDOS COM E SEM ADIÇÃO DESSAS APARAS

Angela Cristina Gomes⁽¹⁾

Graduanda do Curso Superior em Tecnologia em Produção Sucroalcooleira pela Universidade do Oeste Paulista (UNOESTE).

Izabela Major

Engenheira Ambiental pela Universidade Estadual Paulista (FCT/UNESP). Mestranda em Saneamento e Meio Ambiente pela Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

Leila Cristina Konradt-Moraes

Engenheira Química pela Universidade Estadual de Maringá (UEM). Mestre e Doutora pela Universidade Estadual de Maringá (UEM) na área de Desenvolvimento de Processos e sub-área Ambiental.

Pedro Luiz Sobreiro Cabreira

Licenciatura em Ciências pela Universidade Estadual Paulista (FCT/UNESP). Habilitação em Química pela Faculdade Auxilium de Filosofia Ciências e Letras de Lins (FAL). Habilitação em Biologia pela Universidade do Oeste Paulista (UNOESTE). Bacharel em Farmácia pela Universidade do Oeste Paulista (UNOESTE).

Endereço⁽¹⁾: Rua Osvaldo Bacetti, nº 142 – Residencial Florenza – Presidente Prudente – SP – CEP: 19062-060 – Brasil - Tel: +55 (18) 3908-3535 - e-mail: angelac_gomes@hotmail.com.

RESUMO

A preocupação ambiental e as ações para amenizar o impacto dos resíduos gerados em curtumes e seu destino final, são à base desse trabalho que tem como objetivo, a avaliação do teor de cromo no lixiviado e solubilizado de tijolos maciços cerâmicos produzidos com a adição de aparas de couro *Wet Blue*, bem como a classificação do resíduo de couro por meio de testes de solubilizado. O resíduo adicionado aos tijolos é proveniente da ação da máquina rebaixadeira. Esse tipo de resíduo é fonte de prejuízo para as empresas curtumeiras e item de grande preocupação na questão ambiental. Até o presente momento, o destino encontrado para este material é o descarte em Aterros Industriais de Classe II A (Não Inerte), o que gera custos as empresas geradoras. Para o desenvolvimento desta pesquisa e considerando a adição de 5% m/m das aparas de couro *Wet Blue* em tijolos maciços cerâmicos, foram realizadas análises de caracterização da massa bruta, extrato do lixiviado e solubilizado. O teor de cromo no lixiviado das amostras de cerâmica com adição de cromo apresentou-se dentro dos padrões estabelecidos pela legislação vigente e os resultados do solubilizado não estiveram em conformidade com a NBR 10.006. Porém, acredita-se que os padrões acima do permitido para o solubilizado não sejam parâmetros impeditivos para a incorporação deste rejeito em tijolos devido ao fato de ter sido avaliado o cromo total e não o íon hexavalente. Assim, os valores que excederam o padrão não são suficientes para comprovar prejuízo ao meio ambiente ou aos moradores de habitações construídas com estes tijolos.

PALAVRAS-CHAVE: Aparas de couro *Wet Blue*; Tijolos com resíduo de couro; Lixiviado; Solubilizado.

INTRODUÇÃO

A expressão “curtido ao cromo” consiste em utilizar o cromo em forma de sulfato ou óxido, com a finalidade de curtimento do couro. Quando o couro é curtido ao cromo é denominado *Wet Blue* (azul molhado), devido a sua aparência azulada.

Este curtimento proporciona ao couro muitas características favoráveis como estabilidade à luz e ao calor, estabilidade hidrotérmica, resistências físicas superiores aos demais curtentes, ciclos curtos de produção, boas propriedades tintoriais, maciez, elasticidade, baixa massa específica, dentre outras (HOINACKI *et al*, 1994). Devido a esse conjunto de qualidades tem-se que, atualmente, 90 % dos processos mundiais de curtimento são realizados com sais de cromo. Assim, acredita-se que devido a tantas vantagens e a grande utilização, o curtimento com o cromo não será substituído totalmente nos próximos anos.

O processo seguinte ao curtimento é o rebaixamento (Figura 1), esta etapa é utilizada pois a pele, após ser curtida, não é uniforme em sua estrutura fibrilar e o processo de acertar a espessura do couro através de rolos de facas se faz necessário. O resíduo gerado pela utilização das máquinas rebaixadeiras (Figura 2), caracterizado por um pó azulado, é o foco deste estudo.



Figura 1: Máquina rebaixadeira



Figura 2: Resíduo originado nos curtumes

Preocupando-se com a utilização em larga escala do curtimento e rebaixamento e conseqüente geração de resíduos (Figura 2), viu-se a necessidade da avaliação de uma possível utilização deste material. Assim, iniciou-se o estudo para a utilização das aparas de couro *Wet Blue* na construção civil através do tijolo maciço cerâmico.

De acordo com a norma brasileira NBR10004/1987 da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), a definição para resíduo sólido é “resíduo nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição”. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível”. Sendo que para resíduos de classe II A – não inertes, a definição é “aqueles que não se enquadram nas classificações de resíduos classe I – perigosos ou de resíduos classe II B – Inertes, nos termos desta Norma”. Os resíduos classe II A – Não inertes podem ter propriedades, tais como: biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água”.

Conforme as normas da ABNT (2004), para classificação de resíduos, as aparas de couro *Wet Blue* devem ser destinadas a aterros industriais, gerando custos as empresas e ocupação do espaço físico nos aterros, inativando essas áreas para quaisquer atividades agrícolas. Assim, a utilização deste resíduo na confecção de tijolo maciço cerâmico, considerando que haja a utilização em parte de argila e parte de resíduo, pode ser uma fonte de economia para as empresas que o produzem, gerando uma grande contribuição ao ambiente.

O gerenciamento dos resíduos sólidos industriais atualmente é um dos principais problemas vivenciados pelas empresas, na área do meio ambiente, de acordo com levantamento realizado pela CETESB, somente no estado de São Paulo são gerados anualmente 25 milhões de toneladas de resíduos Classe II (HEREK *et al*, 2005).

Herek (2005), comenta que dentre as várias formas de tratamento e disposição dos resíduos sólidos está a solidificação/estabilização, sendo que a solidificação consiste em encapsular resíduos perigosos dentro de uma matriz sólida de grande integridade estrutural, e a estabilização consiste em estabilizar os resíduos perigosos e transformá-los em materiais menos poluentes. A argila, devido as suas características, tais como boa resistência mecânica, capacidade de suportar altas temperaturas e boa estabilidade, vem sendo muito utilizada como matriz sólida.

Oliveira *et al* (2007) cita que a argila em condições favoráveis de temperatura e concentração de reagentes, absorve e reage com os metais pesados e substâncias orgânicas tóxicas, reduzindo a toxicidade do material final, característica esta que pode ser utilizada com finalidade de tratamento/agregação de alguns tipos de materiais que, em estado livre, podem representar riscos ao ambiente.



De acordo com Norton (1973), as argilas são a espinha dorsal da cerâmica, sendo fundamental o conhecimento de sua natureza. A argila é constituída predominantemente de cristais definidos, porém minúsculos. Esses cristais podem ser agrupados em espécies mineralógicas bem definidas, embora em alguns casos, não há cristalização perfeita.

As argilas são produto secundário na crosta terrestre, produzido pela alteração de rochas de tipo pegmatítico. Herek *et al* (2005) comentam que a argila é conhecida como um material de textura terrosa que quando umedecido adquire maleabilidade, tem baixa granulometria e, quando aquecida, adquire boa consistência, sendo um resultado do intemperismo e desagregação das rochas constituídas por argilo-minerais. Análises químicas destacam que os principais constituintes da argila são o silício (SiO_2), o alumínio (Al_2O_3), a água (H_2O), o ferro (Fe_2O_3), metais alcalinos (Na_2O , K_2O) e metais alcalinos terrosos (CaO , MgO), contendo sob forma cristalina cristais de quartzo, pirita, mica, calcita e outros minerais residuais, possuindo ainda minerais amorfos e matéria orgânica.

Norton (1973) cita que a cromita, fonte de cromo, é largamente utilizada em cerâmica como refratário, na forma de tijolos queimados, tijolos quimicamente ligados e como refratários plásticos sendo ainda uma fonte de óxido de cromo e outros compostos usados como corantes e pigmentos.

Silva e Pedrozo (2001) relatam que a toxicidade do cromo depende do seu estado de oxidação, sendo o cromo (VI) de maior toxicidade que o cromo (III). Acredita-se que esta toxicidade provém da habilidade do cromo (VI) em penetrar nas células, em comparação como o cromo (III). O cromo (VI) existe como ânion cromato tetraédrico em pH fisiológico, assemelhando-se a outros ânions naturais como sulfato e fosfato, permeáveis através dos canais da membrana celular, já o cromo (III) forma complexos octaédricos e não pode penetrar facilmente através daqueles canais. A redução extracelular do cromo (VI) a cromo (III) diminui a penetração intracelular do cromo, reduzindo assim a sua toxicidade. Portanto, o cromo (III) possui uma baixa toxicidade.

Valente (1999) realizou um estudo com resíduos de calçados em material cerâmico e confirmou que o cromo permaneceu imobilizado na estrutura da argila resultante da incorporação, citando ainda que os produtos resultantes apresentaram características alveolares sem afetar a elasticidade do material, e não manifestando eflorescência (indicação de inexistência de sais na superfície do material, que poderiam ser resultados de reação a absorção de água), e possuindo vantagens em termos de isolamento térmico e absorção acústica.

OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo, a avaliação do teor de cromo no lixiviado e solubilizado de tijolos produzidos com a adição de aparas de couro *Wet Blue*, bem como a classificação do resíduo de couro por meio de testes do solubilizado.

MATERIAIS E MÉTODOS

Com a finalidade de verificar uma melhor destinação para as aparas de couro *Wet Blue*, este trabalho vem sendo desenvolvido agregando o material em tijolos maciços cerâmicos.

Foram construídas matrizes cerâmicas com e sem a adição do resíduo (Figura 3, A e B) e realizadas análises de caracterização da massa bruta, extrato do lixiviado e solubilizado. Nestes ensaios, foram utilizados 5 % m/m de aparas de couro *Wet Blue* em argila. Esta proporção foi determinada de acordo com testes de Oliveira *et al* (2007), que identificaram melhores resultados nos parâmetros físico-mecânicos com esta proporção. É válido salientar que os testes realizados por Oliveira *et al* (2007) foram feitos com adição de lodo de reciclo de cromo em cerâmicas.

As análises do resíduo proveniente da máquina rebaxadeira, couro *Wet Blue*, assim como dos corpos de provas, lixiviado e solubilizado, foram realizadas por laboratório especializado e consistiram na verificação dos seguintes parâmetros: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade, teste de líquido livre, patogenicidade e qualidade da massa bruta, do extrato de lixiviado e do extrato de solubilizado. Todos estes ensaios foram realizados seguindo as normatizações abaixo, conforme declarado pelo laboratório:



Figura 3: Amostras de tijolos (A) com e (B) sem pó de couro

- ✓ NBR 10.004 – Resíduos Sólidos – Classificação;
- ✓ NBR 10.005 – Lixiviação de Resíduos – Procedimento;
- ✓ NBR 10.006 – Solubilização de Resíduos – Procedimento;
- ✓ NBR 10.007 – Amostragem de Resíduos – Procedimento;
- ✓ AWWA-APHA – WPCI – *Standard Methods for the Examination of water and wastewater* – 20th Edition;
- ✓ USEPA – SW 846 – *Test Methods for Evaluating Solid Waste – Physical / Chemical Methods*
- ✓ NBR 12.988 – Líquido Livre;

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho serão apresentados apenas os resultados mais significativos e ainda, o resultado do cromo nas análises realizadas.

Nas Tabelas 1, 2 e 3 estão apresentados os resultados das análises realizadas para caracterização do resíduo proveniente da máquina rebaixadeira, assim como da amostra sólida dos tijolos maciços cerâmicos, do lixiviado e do solubilizado destes corpos de prova, com e sem adição das aparas, respectivamente.

Os resultados da caracterização das aparas de couro *Wet Blue* que ficaram fora dos padrões previstos pela legislação estão apresentados na Tabela 1, sendo ainda citados os padrões do solubilizado que caracterizaram o resíduo como de Classe II A (Não Inerte).

Tabela 1: Resultados analíticos “não conforme” obtidos a partir do solubilizado das amostras de aparas de couro *Wet Blue* e padrões de resíduos da Classe II A

| PARÂMETROS | RESULTADO (mg/L) | V.M.P. ¹ (mg/L) |
|---------------|---------------------|-------------------------------|
| Alumínio | 0,250 | < 0,200 |
| Cromo Total | 0,064 | < 0,050 |
| Fenóis Totais | 0,070 | < 0,010 |
| Ferro | 1,590 | < 0,300 |
| Manganês | 0,300 | < 0,100 |
| Nitrato | 12,00 | < 10,00 |
| Sódio | 410,0 | < 200,0 |
| Sulfato | 610,0 | < 250,0 |

¹V.M.P. = valor máximo permitido



Pode-se observar a partir da Tabela 1, que o resíduo das aparas de couro *Wet Blue* utilizado nos ensaios é considerado de Classe II A, ou seja, não inerte, como o descrito na literatura, sendo necessário um destino adequado a este material, não podendo ser disposto em aterro sanitário comum.

O resultado da caracterização dos tijolos maciços cerâmicos com e sem a adição de aparas de couro *Wet Blue* está apresentada na Tabela 2.

Tabela 2: Resultados de alguns parâmetros utilizados para a caracterização dos tijolos maciços cerâmicos com e sem adição de resíduos

| PARÂMETROS | TIJOLO COM PÓ DE COURO | PROVA EM BRANCO | V.M.P. ¹ | UNIDADE |
|-----------------|------------------------|-----------------|---------------------|----------|
| Cromo Total | 175 | 72,4 | - | mg Cr/kg |
| Umidade | 1,79 | 4,73 | - | % |
| Líquidos Livres | 0 | 0 | - | mL/100 g |

¹V.M.P. = valor máximo permitido

Os resultados das análises dos tijolos maciços cerâmicos (Tabela 2) com e sem adição de couro demonstraram a presença de cromo total assim, a prova em branco, ou seja, o tijolo produzido a partir apenas de argila, também possui cromo em sua constituição. Sendo que, o laudo referente a tais análises não apresenta valor máximo permitido (V.M.P.) para o parâmetro em questão.

Analizando o ensaio de lixiviação (Tabela 3), é possível observar que o mesmo apresentou resultado de cromo total abaixo do valor máximo permitido, sendo este ensaio uma reprodutibilidade do tijolo sendo “lavado pela água da chuva” e, conseqüentemente, um ensaio bastante relevante. A lixiviação é uma operação unitária que tem por objetivo separar certas substâncias contidas nos materiais por meio de lavagem ou percolação com solventes, sendo, portanto, avaliando a estabilidade química dos resíduos tratados, quando em contato com soluções aquosas que podem ser encontradas em um aterro, permitindo verificar o grau de imobilização dos contaminantes (HEREK *et al*, 2005). O resultado do solubilizado (Tabela 3) ficou fora do padrão, todavia não se pode afirmar que o mesmo irá interferir na qualidade do tijolo ou na qualidade de vida de quem vier a utilizá-lo.

Tabela 3: Resultado do teste de lixiviação e solubilização para os tijolos com e sem adição de couro

| EXTRATO | TIJOLO COM PÓ DE COURO | PROVA EM BRANCO | V.M.P. ¹ | UNIDADE |
|--------------|------------------------|-----------------|---------------------|---------|
| Lixiviado | 0,25 | nd ² | 5,0 | mg/L |
| Solubilizado | 0,78 | nd ² | 0,05 | mg/L |

¹V.M.P. = valor máximo permitido; ²nd = não detectado.

Os procedimentos utilizados, normas da ABNT, são propostos originalmente para resíduos sólidos e, portanto, simulam condições de disposição de resíduo no solo, condições estas que são bastante diferentes daquelas às quais serão submetidos os materiais de construção civil (HEREK, 2005).

Novos ensaios precisam ser realizados, voltados para a construção civil, ou seja, características físico-mecânicas, para que se obtenha uma conclusão definitiva sobre a possibilidade da utilização dos tijolos maciços cerâmicos com a adição de aparas de couro *Wet Blue*. E ainda, legislações mais adequadas e com parâmetros mais conclusivos precisam ser formuladas para nortear os estudos de reaproveitamento de resíduos sólidos.

CONCLUSÕES

Conforme os dados obtidos nas análises, o teste de lixiviação apresentou bons resultados estando de acordo com os parâmetros estipulados. O teste de solubilização apresentou teores acima do padrão, porém, estes resultados podem não ser impeditivos para a adição de aparas de couro *Wet Blue* em tijolos maciços cerâmicos, havendo a necessidade de ensaios adicionais e testes mais adequados à construção civil para que se tenha um resultado conclusivo.



Ainda é importante salientar que os resultados apresentados são para cromo total, desta forma, em função dos parâmetros de solubilização estar fora dos padrões, não é possível afirmar que este material não poderá ser utilizado com a finalidade que está sendo proposta.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABNT ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – 2004, Coletânea de Norma ABNT NBR 10004;
2. ALTAFIN, L. Ácidos orgânicos e solubilização de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto. 2005. 58 p. Dissertação de Mestrado em Agronomia - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba.
3. GOMES, M. R.; ROGERO, M. M.; TIRAPEGUI, J. Considerações sobre cromo, insulina e exercício físico. *Rev Bras Med Esporte*, Niterói, v. 11, n.5, Out 2005. Disponível em: R. BRAS. MED. ESPORTE. <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1517-86922005000500003&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 01 set. 2008.
4. HEREK, L. C. S. Estudo da solidificação/estabilização de resíduos sólidos provenientes de lavanderias industriais em matrizes de argila. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Estadual de Maringá. Maringá/PR, 2005.
5. HEREK, L. C. S.; BERGAMASCO, R.; TAVARES, C. R. G.; UEMURA, V. O.; PANCOTTE, L. P. Estudo da solidificação/estabilização do lodo da indústria têxtil em material cerâmico. *Cerâmica Industrial*, São Paulo, v. 10, n° 4, jul/ago., 2005. Disponível em: <http://www.ceramicaindustrial.org.br/pdf/v10n04/publicado_v10n4a08.pdf>. Acesso em: 19 dez. 2008.
6. HOINACKI, E.; MOREIRA, M. V.; KIEFER, C. G. Manual básico de processamento de couro. Ed. SENAI/RS, Porto Alegre, 1994.
7. LEE, J. D. Química inorgânica não tão concisa: Grupo 6, O grupo do crômio. Tradução da 5ª edição inglesa por TOMA, H. E.; ARAKI, K.; ROCHA, R. C. 4ª reimpressão. São Paulo: Ed. Edgard Blücher Ltda, 2004.
8. NORTON, F. H. Introdução à tecnologia cerâmica Traduzido por SOUZA, J. V. de. São Paulo: Ed. Edgard Blücher Ltda, 1973.
9. NOTICIÁRIO TORTUGA. Cromo para vacas em lactação. São Paulo: Tortuga Cia. Zootécnica Agrária, Ano 53, Jan/Fev. 2008. 41p. Edição 455.
10. OLIVEIRA, L. T. de; SILVA, J. B. da; VAL, L. A. A. do; SALVETTI, A. R. Ide C. N. Características físico-mecânicas de corpos de prova cerâmicos moldados com adição de lodo de reciclo de cromo. In: *Anais do 24º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL*. Belo Horizonte/MG, 2007.
11. PERON, A. B. Encapsulamento do cromo proveniente do lodo de curtume, em matrizes de cimento, visando à resistência mecânica à compressão e os limites de lixiviação e solubilização. 2008. 97 p. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais – Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista, Bauru.
12. SCHEIBE, E.; POHREN, E. Aspectos Econômicos e Ambientais do Curtimento ao Cromo no Século XXI. In: *XVII ENCONTRO NACIONAL DA ABQ TIC*, 6, 2005, Gramado – RS AAQTIC, 2005. Disponível em: <<http://www.aaqtic.org.ar/congresos/brasil2005/pdf/ASPECTOS.pdf>> Acesso em: 26 abr. 2009
13. SILVA, C. S. da.; PEDROZO, M. de F. M. Ecotoxicologia do cromo e seus compostos. *Cadernos de Referência Ambiental*. v. 5. Bahia: Centro de Recursos Ambientais – CRA, 2001.
14. TECNICOURO. Transformação de resíduo de couro em fertilizante. Novo Hamburgo: IBTEC, Ano 29, n° 8, Out, 2008. 98 p. 30 anos Tecnicouro.
15. TOIELLO, E. C. Análise dos resíduos sólidos de desarenador do tratamento preliminar de esgotos sanitários da cidade de Maringá – PR. 2008. 129 p. Dissertação de Mestrado em Engenharia Urbana – Centro de Tecnologia – Departamento de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Maringá, Maringá.
16. VALENTE, A. R. Incorporação de resíduos da indústria do calçado em produtos cerâmicos de construção. In: *CONFERÊNCIA NACIONAL SOBRE A QUALIDADE DO AMBIENTE*, 6., 1999, Lisboa. *Actas da 6ª Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente*, Lisboa: Universidade Nova de Lisboa, vol. 3, 1999. p. 261-269. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/1822/3665>>. Acesso em: 26 abr. 2009.